

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-258618  
(43)Date of publication of application : 14.09.1992

(51)Int.Cl. C08F279/02  
C08F 6/18  
C08F 6/22  
C08F255/00  
C08F265/04  
C08F291/02

(21)Application number : 03-020014  
(22)Date of filing : 13.02.1991

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD  
(72)Inventor : ERA SUSUMU  
ISHIKAWA TATSUO  
SHIDARA MASASHI  
TAKATSUKA MIDORI  
MATSUMOTO TOSHIO

## (54) PRODUCTION OF THERMOPLASTIC RESIN POWDER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a fine resin powder from a graft polymer latex of a high rubber content by a simple operation.

**CONSTITUTION:** At most 50wt.% (excluding 0wt.%) at least one member selected from the group consisting of an aromatic vinyl compound, a vinyl cyanide compound and a methacrylic ester is emulsion-polymerized in the presence of at least 50wt.% (excluding 100wt.%) rubberlike polymer latex to obtain a graft polymer latex. A water-soluble polymeric compound is added to the latex to form a dispersion of primary agglomerates, which is agglomerated by adding a water-soluble inorganic salt and/or acid thereto.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-258618

(43)公開日 平成4年(1992)9月14日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 序内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|----------|-----|--------|
| C 08 F 279/02            | MQP  | 7142-4 J |     |        |
| 6/18                     | MFU  | 8016-4 J |     |        |
| 6/22                     |      |          |     |        |
| 255/00                   | MQC  | 7142-4 J |     |        |
| 265/04                   | MQM  | 7142-4 J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数4(全7頁) 最終頁に続く

|                            |   |
|----------------------------|---|
| (21)出願番号<br>特願平3-20014     | (71)出願人<br>日立化成工業株式会社<br>東京都新宿区西新宿2丁目1番1号               |
| (22)出願日<br>平成3年(1991)2月13日 | (72)発明者<br>慮良 進<br>千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成<br>工業株式会社五井工場内  |
|                            | (72)発明者<br>石川 達夫<br>千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成<br>工業株式会社五井工場内 |
|                            | (72)発明者<br>設楽 正史<br>千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成<br>工業株式会社五井工場内 |
|                            | (74)代理人<br>弁理士 若林 邦彦<br>最終頁に続く                          |

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂粉末の製造方法

(57)【要約】

【目的】 高ゴム含量のグラフト重合体ラテックスから  
細粒状の樹脂粉末を簡易な操作で得る。

【構成】 ゴム状重合体ラテックス50重量%以上(但し、100重量%を含まず)の存在下に、芳香族ビニル  
化合物、シアン化ビニル化合物及びメタクリル酸エステル  
からなる群から選択される少なくとも1種の単量体5  
0重量%以下(但し、0重量%を含まず)を配合し、乳  
化重合してグラフト重合体ラテックスを得、次いで水溶  
性高分子化合物を添加して一次凝聚分散液とした後、  
水溶性無機塩及び/又は酸を添加することにより凝固さ  
せる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム状重合体ラテックス50重量%以上(但し、100重量%を含まず)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアノ化ビニル化合物及びメタクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも1種の単量体50重量%以下(但し、0重量%を含まず)を配合し、乳化重合してグラフト重合体ラテックスを得る工程、並びに、グラフト重合体ラテックスに水溶性高分子化合物を添加して一次凝集体分散液とした後、水溶性無機塩及び/又は酸を添加することにより凝固させる工程を含むことを特徴とする熱可塑性樹脂粉末の製造方法。

【請求項2】 グラフト重合体ラテックス中の固形分濃度が30%以下である請求項1記載の熱可塑性樹脂粉末の製造方法。

【請求項3】 水溶性高分子化合物が水溶性ノニオン系高分子化合物である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂粉末の製造方法。

【請求項4】 水溶性ノニオン系高分子化合物がポリビニルアルコールである請求項3記載の熱可塑性樹脂粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱可塑性樹脂粉末の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、乳化重合法による熱可塑性樹脂粉末の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 乳化重合法により製造されたグラフト重合体のラテックスからグラフト重合体粒子を凝固回収する場合、一般には水溶性無機塩、無機酸あるいは有機酸等の凝固剤水溶液をラテックス中に投入し、または逆にラテックスを凝固剤水溶液中に投入して、液相中で凝固させ、スラリー状にした後、脱水乾燥を経て熱可塑性樹脂粉末を得る方法が用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ラテックス中に水溶性無機塩、酸類等の凝固剤水溶液を投入し、または逆にラテックスを凝固剤水溶液中に投入して、液相中で凝固させ熱処理等の操作によりスラリー状にした後、脱水乾燥を経て熱可塑性樹脂粉末を得る方法では、ゴム含量の多いグラフト重合体の場合、粉末粒径の調整が難しく、粒子の2次凝集の結果、大粒径の粒子や塊状物が生成しやすい。そのために、工程上のトラブルや不純物の除去が困難である等の欠点がある。この傾向はゴム含量が50%以上のグラフト重合体ラテックスの場合に特に著しい。

【0004】 この欠点を解決するため、特公昭56-48527号公報に、水溶性カチオン系高分子化合物と水溶性アルカリ金属塩及び酸を併用する方法が開示される。この方法では細粒状の凝集ポリマーが得られ、粒子の濾過・洗浄も容易であると述べられている。また、こ

の公報中には、従来技術として水溶性無機塩や酸等の塩析剤と水溶性アニオン系高分子化合物や水溶性ノニオン系化合物を併用する方法が述べられており、この方法では、高分子ラテックスの塩析における諸問題が十分には解決できない旨述べられている。

【0005】 しかし、これら塩析剤と水溶性高分子化合物を併用する方法によても、グラフト重合体粒子が融合肥大化して塊状物になることを十分には防止できず、ひいては、塊状物中に包含された乳化剤あるいは凝固剤等の不純物の除去が困難となっている。この傾向はゴム含量が50%以上のグラフト重合体ラテックスの場合に特に著しい。

【0006】 本発明は、上記問題点を解決するものであり、大がかりな装置を用いることなく簡易な操作で熱可塑性樹脂粉末を製造する方法を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ゴム状重合体ラテックス50重量%以上(但し、100重量%を含まず)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアノ化ビニル化合物及びメタクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも1種の単量体50重量%以下(但し、0重量%を含まず)を配合し、乳化重合してグラフト重合体ラテックスを得る工程、並びに、グラフト重合体ラテックスに水溶性高分子化合物を添加して一次凝集体分散液とした後、水溶性無機塩及び/又は酸を添加することにより凝固させる工程を含むことを特徴とする熱可塑性樹脂粉末の製造方法に関する。

【0008】 本発明の製造方法は、特に機能性付与のためゴム状重合体にガラス状重合体をグラフト重合して成るゴム変性熱可塑性樹脂の製造に特に有用である。本発明において使用可能なゴム状重合体には、従来よりゴム変性熱可塑性樹脂の原料として用いられて来たものが全て含まれ、それにはポリブタジエン、ポリイソブレン、SBR、NBR等のジエン系ゴム、エチレン-プロピレン、エチレン-酢酸ビニル等のオレフィン系ゴム、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブロピルアクリレート、ポリヘキシルアクリレート、ポリ2-エチルヘキシルアクリレート等の炭素数1~13個のアルキル基を有するアクリル系ゴム、ポリブタジエン等のジエン系ゴムを核として周囲にアクリル系ゴムを形成させたゴム、ポリジメチルシリコン等のシリコン系ゴム等が挙げられる。本発明ではこれらのゴム状重合体を単独で使用することもできるし、または2種以上を併用することもできる。これらのゴム状重合体はラテックスとして使用される。

【0009】 ゴム状重合体ラテックスの存在下に行われる乳化重合において使用される単量体は、得られる熱可塑性樹脂としての特性や、必要に応じてブレンドされる熱可塑性樹脂との相溶性、接着性等の観点からステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリ

3

リロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、メチルメタクリレート、フェニルメタクリレート等のメタクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも1種の単量体が使用される。その他、必要に応じてメチルクロロアクリレート、2-クロロエチルメタクリレート等のハロゲン化ビニル化合物やアクリル酸エステル等の他のラジカル重合可能な単量体を併用することも可能である。

【0010】本発明において、ゴム状重合体ラテックスと単量体との配合比は、前者と後者の総量に対し、前者50重量%以上（但し、100重量%を含まず）、後者50重量%以下（但し、0重量%を含まず）である。この配合比からはずれると本発明の効果は顕著なものとなり難く、細粒状の重合体の発生により、単離工程におけるトラブルが発生する。また、得られる熱可塑性樹脂の特性の面から、前者を50～99重量%、特に50～90重量%（すなわち、後者を1～50重量%、特に10～50重量%）にするのが好ましい。

【0011】ゴム状重合体ラテックスの存在下における単量体の乳化重合は、乳化剤、重合開始剤等を使用して、当業者によく知られた方法により行うことができる。

【0012】乳化剤としては、オレイン酸カリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤や、ポリオキシエチレンメチルエーテルのようなノニオン系乳化剤が使用できる。これらは、ゴム状重合体及び単量体の総量に対して特に0.5～1.5重量%使用されるのが好ましい。

【0013】また、重合開始剤としては、過硫酸塩やキュメンハイドロパーーオキサイド、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等で構成されるレドックス系のものが好ましく使用される。これらは単量体の総量に対し、0.02～5.0重量%使用するのが特に好ましい。

【0014】以上のようにしてグラフト重合体ラテックスを得るが、得られるグラフト重合体ラテックスは固形分濃度が30重量%以下となるように調整されるのが好ましい。固形分濃度が30重量%を超えると、過大粒子が発生しやすくなる。調整は、水の添加、攪拌など常法に従うことができる。

【0015】得られたグラフト重合体ラテックスは、次いで乳化破壊してグラフト重合体粒子として凝固される。本発明においては、まずグラフト重合体ラテックスに水溶性高分子化合物を添加して一次凝集体分散液とする。

【0016】使用可能な水溶性高分子化合物は、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ゼラチン、ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、キトサン、ポリビニルピロリドン、ポリジメチル

4

アミノエチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレートーアクリルアミド共重合物等を挙げることができ、なかでも得られる凝集ポリマーの粒径の均一性、過大粒子の生成防止、凝集ポリマーの単離、洗浄の点から、水溶性ノニオン系高分子化合物が好ましく、特に効果と経済性の点からポリビニルアルコールが好ましい。

【0017】このような水溶性高分子化合物は、グラフト重合体のラテックスの種類、凝固時の温度等により異なるが、ラテックス中のグラフト重合体100重量部に対して0.1～5重量部の範囲で添加するのが好ましく、特に0.3～3重量部の範囲で添加するのが好ましい。0.1重量部未満の添加ではグラフト重合体のラテックスを有効に乳化破壊させる能力に乏しく、熱可塑性樹脂粉末を得ることができない。また、これとは逆に、水溶性高分子化合物を5重量部を超えて添加しても添加量の増大に伴った効果の上昇は見られず、逆に、水溶性高分子化合物の一部が樹脂中に残存し、樹脂の特性の低下をまねくおそれがある。また、経済的にも不利であり、好ましくない。

【0018】本発明においては、水溶性高分子化合物の添加により一次凝集体分散液を得た後に、引き続いて水溶性無機塩及び／又は酸を添加する。すなわち、水溶性高分子化合物の作用により、乳化状態から懸濁状態に転相させた後に、水溶性無機塩及び／又は酸を添加することが重要であり、水溶性高分子化合物と水溶性無機塩及び／又は酸の同時添加はもちろんのこと、水溶性無機塩及び／又は酸の添加時期が早すぎても本発明の効果は十分奏し得ない。例えば、水溶性高分子化合物の添加後、系が乳化状態から懸濁系に完全に移行する前に水溶性無機塩及び／又は酸を添加すると、過大粒子が生成し、前記した問題点が解決されない。

【0019】また、本発明においては、水溶性無機塩及び／又は酸を添加することが重要で、水溶性高分子化合物の添加だけでも乳化破壊させ、凝集ポリマー粒子を得ることができるが、この場合は得られた粒子はかさ密度が小さく、また、不純物残存の影響からか、加熱乾燥時に著しく着色しやすいという欠点がある。

【0020】水溶性無機塩としては、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、チオ硫酸、ほう酸等の無機酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩あるいはカリミョウバン、アンモニウムミョウバン等の複塩を用いることができ、これらの中ではカリミョウバンが特に好ましい。また、酸としては塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、チオ硫酸、ほう酸等の無機酸や、酢酸、クエン酸、アスコルビン酸、リンゴ酸あるいはマレイン酸等の有機酸等を用いることができる。

【0021】このような水溶性無機塩及び／又は酸の使用に際しては、ラテックス中のグラフト重合体100重量部に対して0～20重量部の範囲で添加するのが好ま

5

しい。20重量部を超えて使用しても、添加量の増大に伴った効果の上昇は見られない。

【0022】水溶性高分子化合物の使用量は、前記の範囲内で選択されるのが好ましいが、使用量が多ければ多い程、より低い温度で凝固することが容易となる。また、一定温度で凝固させる場合には、水溶性高分子化合物の使用量が多い程、粒径の細かな粒子が得られ易い。本発明に従ってグラフト重合体ラテックスを凝固させるに際して、水溶性高分子化合物や、水溶性無機塩及び/又は酸を添加する方法については、前記した添加時期以外、特に制限はないが、高分子化合物はグラフト重合体ラテックスと均一且つ速やかに混合させるために、予め水溶液にしておくことが好ましい。また、凝固時の温度は、0~100℃の広い範囲で行うことができるが、特に50℃以下で行う場合に、本発明の効果が発揮され易いので好ましい。

【0023】以上のようにしてグラフト重合体ラテックスを凝固すれば、細かな粒子の熱可塑性樹脂粉末が得られる。得られる凝固粒子の濾過・洗浄は常法により行うことができる。本発明においては、特にこの濾過・洗浄工程は容易で、比較的少量の洗浄水を用いるだけで触媒残渣、乳化剤及び凝固剤等を除去することができ、作業性に優れている。

【0024】本発明により得られる熱可塑性樹脂粉末は、必要により他の樹脂とブレンドして、各種成形品等に使用することができる。

#### 【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例により更に詳しく説明する。しかし、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。以下、例中の「部」は重量部を、「%」は重量%を意味する。

#### 【0026】実施例1

##### (1) グラフト重合体の製造

反応器に、オレイン酸カリウム10部、脱イオン水240部を入れ、均一に溶解し、ポリブタジエンラテックス（日本ゼオン（株）製、UB-1001S）300部（固形分換算）を仕込んで混合攪拌した後、トリアリルイソシアヌレート14部をアクリル酸ブチル700部に溶解して添加し、窒素置換した。その後、過硫酸カリウム0.4部を脱イオン水100部に溶解した水溶液と、亜硫酸ナトリウム0.04部を脱イオン水100部に溶解した水溶液を添加して、昇温した。60~65℃で約4時間重合させた後、冷却して重合を停止させ、ゴム状重合体ラテックスを得た。

次に、下記の2種の成分を調製する。

|                     |      |
|---------------------|------|
| 成分① ラウリル硫酸ナトリウム     | 1.2部 |
| オレイン酸カリウム           | 8.7部 |
| 脱イオン水               | 240部 |
| 成分② キュメンハイドロバーオキサイド | 0.7部 |
| ターシャリードデシルメルカプタン    | 0.6部 |

6

ステレン 138部  
アクリロニトリル 62部  
反応器に、上記の方法で得られたゴム状重合体ラテックス800部（固形分として）と、均一に溶解した成分①及び②を仕込み、混合攪拌しながら、窒素置換後、昇温した。65℃で、約6時間重合し、重合率が90%以上であることを確認した後、80℃で2時間重合させて重合率96%以上のグラフト重合体ラテックス（A）を得た。

#### 【0027】(2) グラフト重合体粒子の凝固

反応器に、上記グラフト重合体ラテックス1700部（固形分500部）及び脱イオン水850部を仕込み、23℃で混合攪拌する。次に、脱イオン水で調製した2%ポリビニルアルコール水溶液350部を添加し、グラフト重合体粒子を凝固させて一次凝集体分散液とした後、カリミョウパン10部を脱イオン水100部に溶解し調製した水溶液を添加し、脱水、洗浄、乾燥して熱可塑性樹脂粉末を得た。

#### 【0028】(3) 評価

20 上記(2)で製造した粉末をADS社製PIP-4000粒度分布計測パッケージを用い、平均粒径を測定した。実施例1で得られた熱可塑性樹脂粉末は平均粒径0.20の細粒状の粉末であった。

#### 【0029】実施例2~5

実施例1で得たグラフト重合体ラテックスを用い実施例1と同様にして、ラテックス量、脱イオン水量及び凝固剂量を表1に示す处方で、23℃グラフト重合体粒子の凝固を行った。得られた熱可塑性樹脂粉末の平均粒径を実施例1に示す方法で測定し評価した。結果を表1に示す。

#### 【0030】比較例1

反応器に、実施例1で製造したグラフト重合体ラテックス1700部（固形分500部）及び脱イオン水1300部を仕込み、23℃で混合攪拌する。次に、カリミョウパン10部を脱イオン水100部に溶解し調製した水溶液を添加し、グラフト重合体粒子を凝固させた後、脱水、洗浄、乾燥して熱可塑性樹脂粉末を得た。この粉末の平均粒径を実施例1に示す方法で測定し評価した。比較例1で得られた熱可塑性樹脂は粒径が不揃いで、しかも平均粒径は5mmとかなり大きい。結果を表1に示す。

#### 【0031】比較例2

反応器に、カリミョウパン50部と脱イオン水1300部を仕込み、混合攪拌する。カリミョウパンが溶解したら、実施例1で得られたグラフト重合体ラテックス1700部（固形分500部）を毎分50部の割合で添加し、グラフト重合体粒子を凝固させた後、脱水、洗浄、乾燥して熱可塑性樹脂粉末を得た。この得られた熱可塑性樹脂は球状とはならず凝集肥大化し、大きさは小豆大であった。これは、実施例1に示す方法では粉末の平均

7

8

粒径を測定できなかった。結果を表1に示す。

\*【表1】

【0032】

\*

表1

| 項目   | 番号              | 実施例           |               | 実施例           |               | 実施例           |               | 比較例           |               |
|------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|      |                 | 1             | 2             | 3             | 4             | 5             | 6             | 1             | 2             |
|      | グラフト重合体ラテックス(A) | 1700<br>(500) |
|      | 脱イオン水           | 950           | 950           | 1175          | 1225          | 950           | 1300          | 1300          | 1300          |
| 凝固条件 | 2%ポリビニルアルコール水溶液 | 350           | 350           | 125           | 75            | 350           | 0             | 0             | 0             |
|      | カリミョウバン         | 10            | 50            | 10            | 20            | 0             | 20            | 50            | 50            |
|      | 3%塩酸水溶液         | 0             | 0             | 0             | 0             | 10            | 0             | 0             | 0             |
|      | 凝固温度(℃)         | 23            | 23            | 23            | 23            | 23            | 23            | 23            | 23            |
| 結果   | 平均粒径(mm)        | 0.20          | 0.20          | 0.47          | 0.48          | 0.21          | 0.5           | 小豆大           |               |

\*比較例2: 凝固剤水溶液中にグラフト重合体ラテックス(A)を投入

【0033】実施例6~11

※実施例1に示す方法で測定し評価した。結果を表2に示す。

実施例1で得られたグラフト重合体ラテックスを用い実施例1と同様にして、ラテックス量、脱イオン水量、凝固剤量及び凝固温度を表2に示す処方で、重合体粒子の凝固を行った。得られた熱可塑性樹脂粉末の平均粒径を※

【0034】  
【表2】

| 項目   | 番号              | 実施例           |               | 実施例           |               | 実施例           |               | 実施例 |  |
|------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----|--|
|      |                 | 6             | 7             | 8             | 9             | 10            | 11            |     |  |
|      | グラフト重合体ラテックス(A) | 1700<br>(500) | 1700<br>(500) | 1700<br>(500) | 1700<br>(500) | 1700<br>(500) | 1700<br>(500) |     |  |
|      | 脱イオン水           | 950           | 950           | 950           | 950           | 950           | 950           |     |  |
| 凝固条件 | 2%ポリビニルアルコール水溶液 | 350           | 350           | 350           | 350           | 350           | 350           |     |  |
|      | カリミョウバン         | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            | 10            |     |  |
|      | 塩酸              | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             |     |  |
|      | 凝固温度(℃)         | 20            | 18            | 46            | 8             | 52            | 70            |     |  |
| 結果   | 平均粒径(mm)        | 0.19          | 0.17          | 0.40          | 0.15          | 0.82          | 1.27          |     |  |

【0035】実施例12

反応器に実施例1で得たゴム状重合体ラテックス700部(固形分として)と、均一に溶解した下記の成分③及び④を仕込み、混合攪拌しながら、窒素置換後、昇温した。65℃で、約6時間重合し、重合率が90%以上であることを確認した後、80℃で2時間重合させて重合率96%以上のグラフト重合体ラテックス(B)を得た。

成分③ ラウリル硫酸ナトリウム 1.8部  
オレイン酸カリウム 1.3.1部  
脱イオン水 240部  
成分④ キュメンハイドロパーオキサイド 1.1部 50

ターシャリードデシルメルカプタン 1.0部

40 斯チレン 207部

アクリロニトリル 93部

得られたグラフト重合体ラテックスを実施例1と同様にして、ラテックス量、脱イオン水量及び凝固剤量を表3に示す処方で、グラフト重合体粒子の凝固を行った。得られた熱可塑性樹脂粉末の平均粒径を実施例1に示す方法で測定し評価した。結果を表3に示す。

【0036】実施例13

反応器に実施例1で得たゴム状重合体ラテックス500部(固形分として)と、均一に溶解した下記の成分⑤及び⑥を仕込み、混合攪拌しながら、窒素置換後、昇温し

9

た。65℃で、約6時間重合し、重合率が90%以上であることを確認した後、80℃で2時間重合させて重合率96%以上のグラフト重合体ラテックス(C)を得た。

成分⑤ ラウリル硫酸ナトリウム 3.0

部

オレイン酸カリウム 21.7部

脱イオン水 600部

成分⑥ キュメンハイドロパーオキサイド 1.8

部 10

ターシャリードデシルメルカプタン 1.6部

スチレン 34.5部

アクリロニトリル 15.5部

得られたグラフト重合体ラテックスを実施例1と同様にして、ラテックス量、脱イオン水量及び凝固剤量を表3に示す処方で、グラフト重合体粒子の凝固を行った。得られた熱可塑性樹脂粉末の平均粒径を実施例1に示す方法で測定し評価した。結果を表3に示す。

#### 【0037】比較例3

反応器に実施例1で得たゴム状重合体ラテックス400部と、均一に溶解した下記の成分⑦及び⑧を仕込み、混合攪拌しながら、窒素置換後、昇温した。65℃で、約6時間重合し、重合率が90%以上であることを確認した後、80℃で2時間重合させて重合率96%以上のグラフト重合体ラテックス(D)を得た。

成分⑦ ラウリル硫酸ナトリウム 3.6

部

オレイン酸カリウム 26.0部

脱イオン水 720部

成分⑧ キュメンハイドロパーオキサイド 2.2 30  
部

ターシャリードデシルメルカプタン 1.9部

スチレン 414部

アクリロニトリル 186部

得られたグラフト重合体ラテックスを実施例1と同様にして、ラテックス量、脱イオン水量及び凝固剤量を表3に示す処方で、グラフト重合体粒子の凝固を行った。非常に細かい粒子の発生により、単離工程でトラブルが発生した。得られた熱可塑性樹脂粉末の平均粒径を実施例1に示す方法で測定し評価した。結果を表3に示す。 40

#### 【0038】

【表3】

10

表3

| 項 目             | 番 号   | 実施例  |      |            |
|-----------------|-------|------|------|------------|
|                 |       | 12   | 13   | 比較例        |
| グラフト重合体ラテックス(D) | (500) | 1300 | —    | —          |
| グラフト重合体ラテックス(C) | (500) | —    | 1700 | —          |
| グラフト重合体ラテックス(D) | (500) | —    | —    | 1200       |
| 重合体中のゴム量(%)     |       | 70   | 60   | 40         |
| 脱イオン水           |       | 850  | 950  | 950        |
| 2%ボリビニルアルコール水溶液 |       | 350  | 350  | 350        |
| カリミョウバン         |       | 10   | 10   | 10         |
| 3%塩酸水溶液         |       | 0    | 0    | 0          |
| 凝固温度(℃)         |       | 23   | 23   | 23         |
| 結果 平均粒径(mm)     |       | 0.18 | 0.18 | 0.18<br>以下 |

#### 【0039】実施例14

実施例1で得られたグラフト重合体ラテックスを、水溶性高分子としてボリアクリルナトリウムを用いて、実施例1と同様にして、ラテックス量、脱イオン水量及び凝固剤量を表4に示す処方でグラフト重合体粒子の凝固を行った。得られた熱可塑性樹脂粉末の平均粒径を実施例1に示す方法で測定し評価した。結果を表4に示す。

#### 【0040】実施例15～17

実施例1で得られたグラフト重合体ラテックスを、実施例1と同様にして、ラテックス量、脱イオン水量、凝固剤の種類及び使用量を第4表に示す処方でグラフト重合体粒子の凝固を行った。得られた熱可塑性樹脂粉末の平均粒径を実施例1に示す方法で測定し評価した。結果を表4に示す。なお、実施例15～18は、実施例1に比較し粒径分布が多少広く、後処理も多少しにくいものであった。

#### 【0041】

【表4】

11

表4

| 項目              | 登号                | 実施例           |               |               |               |
|-----------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                 |                   | 14            | 15            | 16            | 17            |
| グラフト重合体ラテックス(A) |                   | 1700<br>(500) | 1700<br>(500) | 1700<br>(500) | 1700<br>(500) |
| 脱イオン水           |                   | 950           | 950           | 950           | 950           |
| 凝固条件            | 2%ポリアクリル酸ナトリウム水溶液 | 350           | —             | —             | —             |
|                 | 2%ポリエチレンオキサイド水溶液  | —             | 350           | —             | —             |
|                 | 2%ポリエチレンイミン水溶液    | —             | —             | 350           | —             |
|                 | 2%ポリビニルピロリドン水溶液   | —             | —             | —             | 350           |
|                 | カリミョウバン           | 10            | 10            | 10            | 10            |
|                 | 3%塩酸水溶液           | 0             | 0             | 0             | 0             |
| 凝固温度(℃)         |                   | 23            | 23            | 23            | 23            |
| 結果              | 平均粒径(mm)          | 0.22          | 0.22          | 0.23          | 0.26          |

## 【0042】比較例4

反応器に、実施例1で得られたグラフト重合体ラテックス1700部(固形分500部)及び脱イオン水800部を仕込み、23℃で混合攪拌する。次に、脱イオン水で調製した2%ポリビニルアルコール水溶液500部を

(7)  
12

添加し、グラフト重合体粒子を凝固させた後、脱水、洗浄、乾燥して熱可塑性樹脂粉末を得た。得られた樹脂粉末の平均粒径を実施例1に示す方法で測定したところ、0.36mmと細粒状であったが、乾燥時に黄色に着色していた。

## 【0043】比較例5

反応器に実施例1で得られたグラフト重合体ラテックス1700部(固形分500部)及び脱イオン水850部を仕込み、23℃で混合攪拌する。次に、脱イオン水で調製した2%ポリビニルアルコール水溶液を添加し、約5分後、乳化系から懸濁系への転相が未だ起こらないうちに、カリミョウバン10部を脱イオン水100部に溶解した水溶液を添加し、グラフト重合体粒子を凝固させた。脱水、洗浄、乾燥後、得られた熱可塑性樹脂の平均粒径を実施例1に示す方法で測定したところ、3.5mmと大きかった。

## 【0044】

【発明の効果】本発明の方法によれば、従来行われているような大がかりな装置を用いることなく、簡易な操作で、グラフト重合体ラテックスから細かい粒子の熱可塑性樹脂粉末を製造することができる。また、本発明の方法においては、凝固粒子は濾過・洗浄が容易で、少量の洗浄水を用いるだけで効果的に重合触媒残渣、乳化剤及び凝固剤を洗浄することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号  
C 08 F 291/02 M R B 7142-4 J

F I 技術表示箇所

(72)発明者 高塚 みどり  
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成  
工業株式会社五井工場内

(72)発明者 松本 年雄  
千葉県千葉市轟町五丁目1番9号 シーア  
イマンション118号